



PCT/FR2004/050129

30 MARS 2004

REÇU 18 JUIN 2004

OMPI PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

28 JAN. 2004

Fait à Paris, le _____

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine Planche'.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone: 01.53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: <i>31.03.2003</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: <i>0350081</i> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: <i>75</i> DATE DE DÉPÔT: <i>31.03.2003</i>	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lanceraux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14208/FG YD175	

1 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

2 TITRE DE L'INVENTION

PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(alpha-METHYLSTYRENE);

3 DECLARATION DE PRIORITE OU
REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE
DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE
FRANCAISE

Pays ou organisation Date N°

4-1 DEMANDEUR

Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Rue	31-33, rue de la Fédération
Code postal et ville	75752 PARIS 15ème
Pays	France
Nationalité	France
Forme juridique	Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind

5A MANDATAIRE

Nom	LEHU
Prénom	Jean
Qualité	Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068
Cabinet ou Société	BREVATOME
Rue	3, rue du Docteur Lanceraux
Code postal et ville	75008 PARIS
N° de téléphone	01 53 83 94 00
N° de télécopie	01 45 63 83 33
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com

6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS

Texte du brevet	Fichier électronique	Pages	Détails
Pouvoir général	textebrevet.pdf	25	D 21, R 3, AB 1

7 MODE DE PAIEMENT

Mode de paiement	Prélèvement du compte courant
Numéro du compte client	024

8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
9 REDEVANCES JOINTES				
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	3.00	45.00
Total à acquitter	EURO			365.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Brevetome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandalaire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet: X

Demande de CU:

DATE DE RECEPTION	31 mars 2003	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350081	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	B14208/FG YD175	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(alpha-METHYLSTYRENE);

DOCUMENTS ENVOYES

pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	31 mars 2003 14:51:06
Empreinte officielle du dépôt	FE:8D:B8:5A:7E:F8:96:21:CB:0A:6A:84:0D:8A:EC:B5:13:DB:9C:83

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
 INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg
 NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
 LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
 INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(α-METHYLSTYRENE).**DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

5

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de poly(α-méthylstyrène).

Le poly(α-méthylstyrène) est un polymère thermoplastique qui trouve son application dans de nombreux domaines, en particulier dans le domaine de l'élaboration des matériaux destinés à des expériences de fusion par confinement inertiel, dans le domaine de l'élaboration de surface de dépôt ou de mandrin dépolymérisable.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Classiquement, le poly(α-méthylstyrène) (intitulé PAMS dans la suite de cette description) est préparé par polymérisation anionique du monomère α-méthylstyrène.

De façon générale, la polymérisation anionique correspond à une polymérisation en chaîne au cours de laquelle des monomères s'additionnent sur une chaîne présentant en extrémité une espèce anionique associée à une espèce cationique. La particularité de cette polymérisation réside dans la possibilité de préparer des polymères sans les réactions secondaires observées habituellement en polymérisation radicalaire classique, à savoir les réactions de transfert et de

terminaison, intervenant au cours de l'étape de propagation d'une polymérisation radicalaire classique.

Dès 1959, Les auteurs Cormick et al dans l'article 'Molecular Weight Distribution of Anionically Polymerized α -Methylstyrene' dans Journal of Polymer Science, Vol.XLI, p 327-331(1959) [1] décrivent un procédé de préparation du PAMS par polymérisation anionique comprenant les étapes suivantes :

- une étape d'initiation consistant à additionner dans une solution contenant le monomère α -méthylstyrene et du tétrahydrofurane un amorceur bifonctionnel du type complexe naphtalène sodium ;
- une étape de propagation engendrée par le refroidissement de la solution résultant de la précédente étape à une température inférieure à 0°C ;
- une étape de terminaison par addition d'eau et de méthanol.

Toutefois, la mise en œuvre de ce procédé présente l'inconvénient d'engendrer des polymères à indice de polydispersité élevé (pouvant aller jusqu'à 1,5), et à masses molaires relativement faibles.

Les auteurs Tsunashima et al. dans l'article 'On the anionic Preparation of Poly(α -méthylstyrene)' dans Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., Vol.46, N°2, 1968 [2] proposent un procédé de polymérisation anionique du monomère α -méthylstyrene dans le tétrahydrofurane, mais cette fois-ci en présence d'un amorceur monofonctionnel (c'est-à-dire possédant un seul centre actif), plus précisément en présence de butyllithium. Dans ce procédé, la vitesse

de l'étape de propagation est extrêmement élevée par rapport à celle de l'étape d'amorçage, ce qui a pour effet d'augmenter l'indice de polydispersité, dans la mesure où l'amorçage ne s'effectue pas au même moment pour l'ensemble des chaînes de polymère.

Selon une toute autre démarche, les auteurs Abe et al dans l'article 'Dilute Solution Properties of Monodisperse Poly(α -methylstyrene)' dans Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 41, 2330-2336 (1968) [3] ont proposé un procédé de préparation de PAMS par polymérisation anionique de l'(α -methylstyrène) dans le THF en présence d'un amorceur particulier, constitué par un complexe de naphtalène sodium. Ce procédé conduit à un échantillon de polymères présentant des masses molaires inhomogènes. Pour atténuer l'inhomogénéité de l'échantillon, les auteurs susmentionnés proposent de fragmenter l'échantillon en polymères de masses molaires proches les unes des autres, en soumettant cet échantillon à un traitement dans un appareillage complexe intitulé 'colonne de Desreux'.

Ce procédé nécessite, comme il ressort du paragraphe ci-dessus, après polymérisation, une étape de fragmentation complexe et de ce fait, rend ce procédé difficilement transposable à grande échelle.

Ainsi, les procédés de préparation de poly(α -methylstyrène) de l'art antérieur présentent tous l'un ou plusieurs des inconvénients suivants :

- du fait d'une étape de propagation se déroulant à une vitesse supérieure à celle de l'étape d'amorçage, ils conduisent généralement à des polymères inhomogènes en longueur de chaîne, c'est-à-dire à des 5 polymères présentant un indice de polydispersité supérieure à 1,1 ;

- ils sont difficiles à mettre en œuvre, car ils impliquent, pour certains, une étape de fragmentation destinée à diminuer l'inhomogénéité d'un 10 échantillon de polymères ;

- ils ne permettent pas à la fois un contrôle de l'indice de polydispersité et de la masse molaire des polymères obtenus.

15 Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui permette l'obtention d'un PAMS avec un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire dudit polymère, et qui ne présente pas les 20 inconvénients des procédés décrits dans l'art antérieur.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui soit de mise en œuvre simple et de coût peu élevé.

25 EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres encore sont atteints par la présente invention, qui consiste en un procédé de préparation d'un polymère poly(α -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère α -méthylstyrène,

ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère α -methylstyrène et un solvant apolaire aprotique ;
- b) une étape de neutralisation de la solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'un quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a);
- c) une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure à 0°C ;
- d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution refroidie en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur monofonctionnel ;
- e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'addition à la solution préparée en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit solvant étant ajouté en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique;
- f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en e) d'un solvant polaire protique.

Ainsi, le procédé comporte une première étape de préparation d'une solution comprenant le monomère α -methylstyrène et un solvant apolaire aprotique. Cette préparation consiste à ajouter, de

préférence sous agitation et à température ambiante à un solvant apolaire aprotique le monomère α -méthylstyrène ou vice-versa.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est un solvant présentant une constante diélectrique inférieure à 4.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ce critère peuvent être des hydrocarbures aromatiques comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, tels que le toluène, le benzène ou des hydrocarbures aliphatiques.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est le toluène.

Le procédé de l'invention comprend également une étape de neutralisation b) destinée à éliminer toute source protique présente dans la solution préparée lors de l'étape a). Cette étape de neutralisation consiste dans le cadre de ce procédé à ajouter à la solution préparée lors de l'étape a) un amorceur organométallique monofonctionnel, c'est-à-dire une molécule apte à assurer grâce à la présence d'un unique centre actif ou fonction réactive, la création d'anions à partir du monomère. Ce type d'amorceur peut être également intitulé amorceur à site unique (correspondant à la terminologie anglo-saxonne 'single-site initiator'). Lors de l'étape de neutralisation, l'amorceur susmentionné a pour rôle de capter les protons présents dans la solution. Concrètement, l'ajout, de préférence, en goutte en goutte, de l'amorceur monofonctionnel en vue de neutraliser la

solution préparée en a) s'accompagne d'un changement de couleur de ladite solution et d'une stabilisation de ladite couleur, lorsque la neutralisation est achevée.

5 L'avancement de l'étape de neutralisation peut être suivi par mesure de l'absorbance de la solution, dans laquelle on additionne l'amorceur monofonctionnel, ladite addition étant maintenue jusqu'à obtention d'une solution présentant une absorbance sensiblement constante en fonction du temps.

10 L'intérêt d'utiliser un amorceur organométallique monofonctionnel réside dans le fait que, lors de l'étape de propagation, il n'y aura propagation des chaînes de polymère qu'à une seule extrémité, d'où la formation de polymères à faible 15 dispersion dans les masses moléculaires et par conséquent un faible indice de polydispersité.

De préférence, l'avancement de l'étape de neutralisation est suivi au moyen d'une cellule UV. Cette cellule UV permettra avantageusement de mesurer 20 avec précision le suivi de l'évolution de l'absorbance lors de l'ajout de l'amorceur monofonctionnel et de stopper cet ajout dès lors que l'on constate une absorbance sensiblement constante en fonction du temps. De préférence, l'étape de préparation a) et l'étape de 25 neutralisation b) sont réalisées à température ambiante.

Une fois l'étape de neutralisation achevée, le procédé de l'invention comprend également une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une 30 température inférieure ou égale à 0°C.

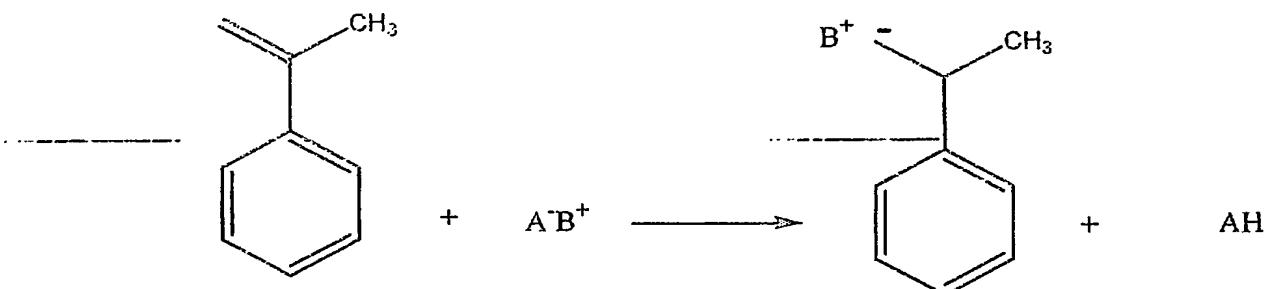
De préférence, l'étape de refroidissement est réalisée à une température de -50 à -10°C, encore plus préférentiellement, de -50 à -25°C.

L'utilisation d'une telle gamme température contribue avantageusement à stabiliser les carbanions formés lors de l'étape d'amorçage.

Dans la mesure où il s'agit d'un procédé de polymérisation anionique, le procédé de l'invention comprend également une étape d'amorçage, c'est-à-dire une étape consistant à transformer le monomère (α -méthylstyrène) en centre actif anionique. Plus précisément, cette étape d'amorçage, dans le cadre de l'invention, consiste à ajouter à la solution préparée au cours de l'étape b) une quantité prédéterminée de l'amorceur monofonctionnel susmentionné, c'est-à-dire la quantité nécessaire d'amorceur pour créer des monomères activés destinés à réagir au cours de la réaction de polymérisation pour donner un polymère à masse molaire donnée.

L'originalité de cette étape réside dans le fait, qu'elle est réalisée dans un solvant apolaire aprotique.

Lors de l'étape d'amorçage, le monomère (α -méthylstyrène) est activé par réaction avec l'amorceur monofonctionnel (symbolisé par AB ci-dessus) selon la réaction suivante :



Dans la mesure où l'étape d'amorçage s'effectue dans un solvant apolaire aprotique, le monomère activé se retrouve sous la forme d'une paire 5. d'ions non dissociés du fait du pouvoir non dissociant du solvant. Par conséquent, dans la mesure où le monomère activé existe sous forme de paire d'ions, il ne peut pas réagir avec les autres monomères activés présents en solution et l'étape de propagation ne peut 10 ainsi pas démarrer.

De préférence, l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien. Plus précisément, ce composé organolithien peut être choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-15 butyllithium, le tert-butyllithium.

Enfin, l'étape de propagation du procédé de l'invention comprend l'addition à la solution préparée en c) d'un solvant polaire aprotique en une quantité 20 inférieure à celle du solvant apolaire aprotique. De préférence, la quantité de solvant polaire aprotique correspond à moins de 10 % en volume du volume total de solvant (solvant apolaire aprotique + solvant polaire aprotique).

Ainsi, en ajoutant un solvant polaire aprotique en quantité inférieure à celle du solvant

apolaire aprotique, on assure la dissociation des paires d'ions (ce qui permet le démarrage de la propagation) en limitant la vitesse de propagation, laquelle engendrerait, si elle était trop rapide, une augmentation considérable de l'indice de polydispersité, ce qui n'est pas le but recherché.

On précise que, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par solvant polaire aprotique un solvant présentant avantageusement une constante diélectrique supérieure à 13.

Il est entendu que ce solvant devra être parfaitement miscible dans le solvant apolaire utilisé pour l'étape de préparation a) et l'étape d'amorçage susmentionnés et devra être utilisable à basse température, par exemple à des températures s'échelonnant entre -25 et -50°C.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ces critères peuvent être choisis dans le groupe constitué par le tétrahydrofurane, le tétrahydropyranne.

L'originalité de cette étape réside dans le fait d'ajouter un solvant polaire aprotique à la solution résultant de l'étape d'amorçage, cette solution contenant uniquement des paires d'ions non dissociées. L'ajout de ce solvant dissocie de manière simultanée les paires d'ions et libèrent ainsi les monomères activés, qui vont pouvoir ainsi réagir entre eux pour former le polymère adéquat. L'ajout de ce solvant donne ainsi le point de départ de l'étape de propagation et de ce fait, contribue à ce que la

propagation de la polymérisation s'effectue de manière quasi simultanée à partir de chacun des monomères activés et permet, en conséquence, d'obtenir, à l'issue de cette étape, un échantillon de polymères très homogène, c'est-à-dire un échantillon constitué de polymères présentant des masses molaires en nombre très proches les unes des autres.

Ceci n'est pas le cas des procédés décrits dans l'art antérieur, où l'étape de propagation démarre avant même que l'étape d'amorçage ne soit achevée, ce qui a pour conséquence d'engendrer des échantillons inhomogènes, c'est-à-dire un échantillon constitué de polymères présentant des masses molaires très variées, soit un indice de polydispersité élevé.

De préférence, l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape d'amorçage d) et l'étape de propagation sont réalisées sous une atmosphère de gaz inerte.

Le procédé comprend également une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en d) d'un solvant polaire protique. Cette étape intervient lorsque les monomères ont été complètement consommés pour entrer dans la constitution du PAMS. La fin de l'étape de propagation peut être située grâce à une étude cinétique réalisée préalablement à la mise en œuvre du procédé, le but de cette étude cinétique étant de suivre la consommation en monomère en fonction du temps et de suivre la linéarité des masses molaires obtenues en fonction du rendement. Il est entendu que cette étude cinétique est tout à fait à la portée de

l'homme du métier. De préférence, la solution obtenue en f) est ramenée à température ambiante.

Enfin le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, après l'étape de terminaison, une 5 étape d'isolement du poly(α -méthylstyrène). Cette étape d'isolement est réalisée par exemple par coulée du mélange réactionnel résultant de l'étape f) dans du méthanol, suivie d'une filtration et d'un séchage du poly(α -méthylstyrène) obtenu.

10

En pratique, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de la manière décrite ci-dessous.

Dans un réacteur spécifique, présentant un volume de 100 à 1500 Ml, de préférence relié à un 15 cryostat et à une cellule UV, on introduit, de préférence sous agitation et sous atmosphère de gaz inertes le solvant apolaire aprotique et le monomère α -méthylstyrène. De préférence, le solvant utilisé est préalablement purifié par distillation sous atmosphère 20 inertes et sur desséchant (tel que le sodium). Ensuite, l'étape de neutralisation est réalisée en ajoutant l'amorceur monofonctionnel au mélange précédent, de préférence à température ambiante. L'ajout s'effectue préférablement de manière très lente, par exemple, par 25 goutte-à-goutte, alors que parallèlement la cellule UV détermine l'absorbance de la solution en fonction du temps. Une fois la neutralisation atteinte, une très légère coloration jaune est obtenue et la solution présente une valeur d'absorbance sensiblement constante 30 en fonction du temps. Ensuite, la température du mélange est abaissée, par exemple, entre -50 et -25°C

puis on ajoute la quantité théorique d'amorceur nécessaire à l'obtention d'un polymère à masses molaires en nombre, de préférence élevées. On agite le mélange à la température fixée précédemment pendant une 5 durée pouvant s'échelonner de 1 à 8 heures. L'achèvement de l'étape d'amorçage peut être détecté également par cellule UV, cet achèvement se traduisant par une solution présentant une absorbance sensiblement constante en fonction du temps.

10 Une fois l'étape d'amorçage achevée, on ajoute une quantité donnée de solvant polaire aprotique avantageusement préalablement purifié par distillation, par exemple sous argon et sur desséchant, le volume de solvant polaire aprotique ajouté étant inférieur à 15 celui du solvant apolaire aprotique, le solvant polaire aprotique représentant, de préférence, moins de 10% en volume par rapport au volume de solvant (solvant apolaire aprotique + solvant polaire aprotique). La solution vire au rouge. L'étape de propagation est 20 effectuée de préférence, sous agitation à une température s'échelonnant de préférence, de -50 à -25 °C pendant une durée, par exemple de 3 à 50 heures de manière à former le polymère souhaité. Enfin, le procédé de polymérisation est achevé par une étape de 25 terminaison par ajout d'un solvant polaire protique tel qu'un alcool anhydre (éthanol, hexanol). Le mélange réactionnel est ensuite ramené, de préférence, à température ambiante et le polymère obtenu est alors isolé par précipitation dans du méthanol puis par 30 filtration suivie d'un séchage.

Ainsi, le procédé de préparation de PAMS selon l'invention présente les avantages suivants :

- grâce à la séparation des étapes d'amorçage et de propagation, en raison de l'emploi judicieux de deux catégories de solvant pour réaliser ces étapes, ce procédé permet d'obtenir un contrôle précis de ces étapes ;

- grâce au contrôle précis des étapes susmentionnées, le procédé de l'invention permet un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire du polymère obtenu et permet l'accès à des polymères présentant un indice de polydispersité (inférieur à 1,1) et des masses molaires élevées (supérieures à 300 000 g.mol⁻¹ par rapport à un étalonnage avec des polystyrènes standards) ;

- grâce au contrôle des différentes étapes entrant en jeu dans ce procédé, on accède ainsi à un procédé parfaitement reproductible ;

- grâce au contrôle desdites étapes, il permet de préparer des lots de masse supérieure à 200 g, si souhaitée.

L'invention va maintenant être décrite au regard des exemples particulier suivants, qui sont donnés, à titre illustratif et non limitatif.

25 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Les exemples qui vont suivre illustrent la préparation de polymères conformes à la présente invention.

Dans chacun de ces exemples, il a été mesuré la masse molaire en nombre et l'indice de polydispersité.

Les masses molaires en nombre et l'indice de polydispersité ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique. La chromatographie d'exclusion stérique est basée sur le principe de la chromatographie liquide. Dans le cadre de ces exemples, le solvant d'élution correspond à du THF et le dispositif chromatographique comprend quatre colonnes montées en série et équipé d'un détecteur réfractométrique (Waters). L'étalonnage est réalisé à partir de polystyrènes standards.

La masse molaire en nombre M_n correspond à la somme de toutes les masses pondérées par la fraction en nombre.

La masse molaire en poids M_w correspond à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient w_i , qui représente la fraction en poids des espèces présentes ($E_{wi}=1$).

L'indice de polydispersité I_p correspond au rapport de la masse molaire en poids sur la masse molaire en nombre et caractérise la dispersion des masses autour de la masse moyenne.

Dans chacun de ses exemples, la quantité d'amorceur n à ajouter pour la propagation de la polymérisation est prédéterminée par la méthode suivante.

On considère que l'on veut préparer un polymère de masse molaire moyenne en nombre, notée ' M_n théorique'. Après une étude cinétique préalable, on considère un rendement de polymérisation R .

La formule de détermination de la quantité pré-déterminée d'amorceur à ajouter est la suivante :

$$n = (m/M_{n \text{ théorique}}) * R$$

dans laquelle :

- 5 - n correspond à la quantité préterminée d'amorceur, exprimée en moles ;
- m correspond à la masse de monomère à introduire pour obtenir un polymère de masse M_n théorique souhaitée, exprimée en g ;
- 10 - M_n théorique correspond à la masse molaire en nombre souhaité du polymère, exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- R correspond au rendement de polymérisation, évaluée grâce à une étude cinétique préalable.

EXEMPLE 1.

Cet exemple a pour objectif la préparation
20 de poly(α -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de $300000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans un réacteur spécifique de 100 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (55 mL) et le monomère
25 α -méthylstyrène (22 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV
30 est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C . La quantité préterminée de s-BuLi ($7,3 \cdot 10^{-5}$ mol)

nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Pour déterminer cette quantité prédéterminée, un rendement quantitatif est considéré.

Après agitation à cette température pendant 5 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (10 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du 10 monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 1 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et 15 séché sous vide à environ 40°C. On obtient 20 g de poly(α -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est exprimée en équivalent polystyrène ;

20 - Masse molaire moyenne en nombre (M_n) (en g.mol⁻¹) =
312 000 ;
- Indice de polydispersité = 1,06.

EXEMPLE 2.

25

Cet exemple a pour objectif la préparation de poly(α -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de 340 000 g.mol⁻¹.

30 Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits

sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère α-méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ($3,2 \times 10^{-4}$ mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée.

Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 40°C. On obtient 102 g de poly(α-méthylstyrène), soit un rendement de 93%.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est exprimée en équivalent polystyrène.

- Masse molaire moyenne en nombre (M_n) (en g.mol⁻¹) =

336 000 ;

- Indice de polydispersité = 1,05.

EXEMPLE 3.

Cet exemple a pour objectif la préparation de poly(α -méthylstyrène) ayant une masse molaire en 5 nombre théorique de 340 000 g.mol⁻¹.

Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère 10 α -méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV 15 est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ($3,2 \times 10^{-4}$ mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane 20 anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la 25 polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 30 40°C. On obtient 100 g de poly(α -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est exprimée en équivalent polystyrène

- Masse molaire moyenne en nombre (M_n) (en g.mol⁻¹) = 330 000 ;

5 - Indice de polydispersité = 1,05.

EXEMPLE 4.

Cet exemple a pour objectif la préparation
10 de poly(α -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre théorique de 400 000 g.mol⁻¹.

Dans un réacteur spécifique de 1500 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont
15 introduits sous argon, du toluène anhydre (550 mL) et le monomère α -méthylstyrène (220 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutté à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est
20 atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C.. La quantité théorique de s-BuLi (5,5*10⁻⁴ mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température
25 pendant 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (100 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du
30 monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 6 mL d'alcool anhydre à

basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ 40°C. On obtient 190 g de 5 poly(α -méthylstyrène), soit un rendement de 90%.

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est exprimée en équivalent polystyrène.

- Masse molaire moyenne en nombre (M_n) (en g.mol⁻¹)= 10 390 000 ;
- Indice de polydispersité= 1,05.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère poly(α -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère α -méthylstyrène, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

- a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère α -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique ;
- 10 b) une étape de neutralisation de la solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'un quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a);
- 15 c) une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure à 0°C ;
- 20 d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution refroidie en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur monofonctionnel ;
- 25 e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'addition à la solution préparée en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit solvant étant ajouté en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique;
- f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en e) d'un solvant polaire protique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant apolaire aprotique est choisi dans les groupe constitué par les hydrocarbures aromatiques comportant de 6 à 10 atomes de carbone, les 5 hydrocarbures aliphatiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant apolaire aprotique est le toluène.

10 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien.

15 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé organolithien est choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-butyllithium.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de neutralisation b) est suivie au moyen d'une cellule UV.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), sont réalisées à température ambiante.

30 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de

refroidissement est réalisée à une température de -50 à -10°C, de préférence, de -50 à -25°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 8, dans lequel le solvant polaire
aprotique est choisi dans le groupe constitué par le
tétrahydrofurane, le tétrahydropyranne.

10. Procédé selon la revendication 9, dans
lequel le solvant polaire aprotique est le
tétrahydrofurane.

11. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de
15 préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape
d'amorçage d) et l'étape de propagation sont réalisées
sous une atmosphère de gaz inerte.

12. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 11, comprenant, en outre, après
l'étape de terminaison, une étape d'isolation du
poly(α -methylstyrène).

13. Procédé selon la revendication 12, dans
25 lequel l'étape d'isolation du poly(α -methylstyrène)
s'effectue par coulée du mélange réactionnel résultant
de l'étape f) dans du méthanol, suivie d'une filtration
et d'un séchage du poly(α -methylstyrène) obtenu.

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue du Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 03
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270501



Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14208.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03.50081 DU 31.03.2003

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(alpha- METHYLSTYRENE)

LE(S) DEMANDEUR(S) :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33 rue de la Fédération
75752 PARIS 15 ème.

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	BALLAND-LONGEAU
	Prénoms	Alexia
Adresse	Rue	152, rue de Boisdenier
	Code postal et ville	[3 7 0 0 0] TOURS
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	CALONNE
	Prénoms	Marc
Adresse	Rue	4, rue Anatole France
	Code postal et ville	[3 7 2 2 0] ILE BOUCHARD
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	JOUSSE
	Prénoms	Franck
Adresse	Rue	CEA/ CESTA-DEV/SFUR BP N°2
	Code postal et ville	[3 3 1 1 4] LE BARP
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

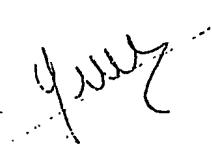
DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

PARIS le 6 mai 2003

F. GUERRE



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08.
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14208.3/FG
N° d'enregistrement national	03.50081 DU 31.03.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
PROCEDE DE PREPARATION DE POLY(alpha- METHYLSTYRENE)	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
31-33 rue de la Fédération
75752 PARIS 15 ème.

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<input checked="" type="checkbox"/> Nom	CATALA	
Prénoms	Jean-Marie	
Adresse	Rue	Institut CH.SADRON
		6, rue Boussingault
Code postal et ville		[6 7 0 8 3] STRASBOURG
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
		Code postal et ville
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
		Code postal et ville
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

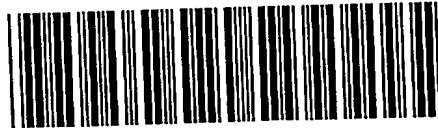
DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

PARIS le 6 mai 2003
F. GUERRE

FR 004/050129



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox